

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-134724

(43) 公開日 平成9年(1997)5月20日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58 10/40			H 0 1 M 4/58 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-311698	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月7日	(72) 発明者	岡田 重人 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72) 発明者	荒井 創 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72) 発明者	正代 尊久 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中本 宏 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 放電電圧が高く、充放電特性に優れた電池特性を持つ大型電池用非水電解質二次電池を低コストで提供する。

【解決手段】 組成式、 A_yMPO_4 [Aはアルカリ金属、Mは遷移金属、 $0 < y < 2$ 、但し、MがFeのみを単独で含む相、 A_yFePO_4 ($0 < y < 2$) は除く] で表されるリン酸化合物を正極活物質として含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、前記アルカリ金属のイオンが前記正極活物質又は前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質とした非水電解質二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式、 $AyMPO_4$ 〔Aはアルカリ金属、Mは遷移金属、 $0 < y < 2$ 、但し、MがFeのみを単独で含む相、 $AyFePO_4$ （ $0 < y < 2$ ）は除く〕で表されるリン酸化合物を正極活物質として含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、前記アルカリ金属のイオンが前記正極活物質又は前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質としたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記アルカリ金属（A）含有リン酸化合物、 $AyMPO_4$ が、Mとして、Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Mg、Zn、Ca、Cd、Sr、Ba等の遷移金属の中の少なくとも一種類を含んで構成される物質である〔但し、MがFeのみを単独で含む相、 $AyFePO_4$ （ $0 < y < 2$ ）は除く〕ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記アルカリ金属（A）含有リン酸化合物、 $AyMPO_4$ が、六方密充てん酸素骨格を持つオリビン構造であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質電池、更に詳細には充放電可能な非水電解質二次電池に関し、特に正極活物質の改良に関わり、電池の充放電容量の増加を目指すものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムなどのアルカリ金属及びその合金や化合物を負極活物質とする非水電解質電池は、負極金属イオンの正極活物質へのインサージョン若しくはインターカレーション反応によって、その大放電容量と充電可逆性を両立させている。従来から、リチウムを負極活物質として用いる二次電池としては、リチウムに対しインターカレーションホストとなりうる V_2O_5 等の層状若しくはトンネル状酸化物があまり知られているが、例えばリチウム負極に対し、4V以上の高い可逆的放電領域を有する正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ など極く限られた数種類の酸化物が知られているにすぎず、その多くは中心金属にクラーク数の極端に小さなレアメタルを用いている、合成が難しい、充放電サイクル可逆性や熱安定性が悪いといった問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状の問題点を改善するために提案されたもので、その目的は、放電電圧が高く、充放電特性に優れた電池特性を持つ大型電池用非水電解質二次電池を低コストで提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は非水電解質二次電池に関する発明であって、組成式、 $AyMPO_4$ 〔Aはアルカリ金属、Mは遷移金属、 $0 < y < 2$ 、但し、MがFeのみを単独で含む相、 $AyFePO_4$ （ $0 < y < 2$ ）は除く〕で表されるリン酸化合物を正極活物質として含み、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質を負極活物質とし、前記アルカリ金属のイオンが前記正極活物質又は前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行い得る物質を電解質物質としたことを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明の正極活物質、 $AyMPO_4$ （ $0 < y < 2$ ）は、四面体サイトにリンが位置し、アルカリ金属Aは、中心金属、Mと共に八面体サイトに位置するオリビン構造を取る。オリビン化合物は、一般に $ABCO_4$ の組成式を持つ。オリビン構造と $LiMn_2O_4$ に代表される従来のスピネル構造の違いは酸素イオンが六方密充てんか立方密充てんかにある。上述のように本発明における正極活物質は、あえてサイトまで表記すると $\{P\} \cdot [AyM]O_4$ と示される（ここで $\{$ 内は四面体サイト、 $[$ 内は八面体サイトを示す）遷移金属リン酸化合物であるが、このような金属元素Mとしては、例えば、Co、Ni、Fe、Mn、Cu、Mg、Zn、Ca、Cd、Sr、Ba等の遷移金属元素を挙げることができる。Mが異なると放電電圧が若干変わるが、正極活物質としての基本的な特性は同等である。 $AyMPO_4$ （ $0 < y < 2$ ）のオリビン相は、Coや、Niなどのように二価の酸化状態、 M^{2+} が安定な中心金属の場合は、その遷移金属化合物にリチウム化合物、及び五酸化リンなどのリン酸化合物を混合の上、大気中焼成後、急冷することによって容易に合成することができる。一方、鉄などのように三価の酸化状態、 M^{3+} が安定な中心金属の場合は、窒素ガス気流中といった還元雰囲気下で焼成し、三価に酸化されることを防ぎながら反応させる必要がある。この正極活物質を用いて正極を形成するには、前記化合物粉末とポリテトラフルオロエチレンのごとき結着剤粉末との混合物をステンレス等の支持体上に圧着成形する、あるいはかかる混合物粉末に導電性を付与するためアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これに更にポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器に入れる、あるいは前述の混合物をステンレスなどの支持体に圧着成形する、あるいは前述の混合物を有機溶剤等の溶媒中に分散してスラリー状にして金属基板上に塗布する、等の手段によって形成される。負極活物質であるリチウムは、一般のリチウム電池のそれと同様にシート状にして、またそのシートをニッケル、ステンレス等の

導電体網に圧着して負極として形成される。また、負極活物質としては、リチウム以外にリチウム合金やリチウム化合物、その他ナトリウム、カリウム、マグネシウム等従来公知のアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属イオンを吸蔵、放出可能な物質、例えば前記金属の合金、炭素材料等が使用できる。電解液としては、例えばジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、エチルメチルカーボネート等に、アルカリ金属イオンを含むLewis酸を溶解した非水電解質溶媒、あるいは固体電解質等が使用できる。更にセパレータ、電池ケース等の構造材料等の他の要素についても従来公知の各種材料が使用でき、特に制限はない。

【0006】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらによりなら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作成及び測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス内で行った。

【0007】実施例1

図1は本発明による電池の一具体例であるコイン型電池の断面図であり、図中1は封口板、2はガスケット、3は正極ケース、4は負極、5はセパレータ、6は正極合剤ペレットを示す。正極活物質には、炭酸リチウムと四三酸化コバルト、及び五酸化リンを次式の反応式(化1)にのっとり、秤量混合の上、大気中、780℃で15時間焼成後、急冷して得た LiCoPO_4 を用いた。

【0008】

【化1】反応式： $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 6\text{LiCoPO}_4 + 3\text{CO}_2 + \text{O}_2$

【0009】得られた粉末試料のX線回折図形を図2に示す。そのX線回折パターンは、まさしく斜方晶系オリビン構造(JCPDS#32-552)であると同定された。なお、図2において、縦軸はX線回折強度(任意単位)、横軸は $2\theta(^{\circ})$ を意味する。この試料をaとする。この試料aを粉砕して粉末とし、導電剤(アセチレンブラック)、結着剤(ポリテトラフルオロエチレン)と共に混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6(厚さ0.5mm、直径15mm)とした。次にステンレス製の封口板1上に金属リチウムの負極4を加圧配置したものをポリプロピレン製ガスケット2の凹部に挿入し、負極4の上にポリプロピレン製で微孔性のセパレータ5、正極合剤ペレット6をこの順序に配置し、電解液として、プロピレンカーボネートの単独溶媒に LiPF_6 を溶解させた1規定溶液を適量注入して含浸させた後に、ステンレス製の正極ケース3を被せてかしめるこ

とにより、厚さ2mm、直径23mmのコイン型リチウム電池を作製した。

【0010】実施例2

正極活物質には、炭酸リチウムと四三酸化コバルト、シュウ酸鉄二水和物及びリン酸二アンモニウムを次式の反応式(化2)にのっとり、秤量混合の上、窒素気流中、780℃で15時間焼成して得た $\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ を用いた。

【0011】

【化2】反応式： $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 4\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4 + 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 8\text{NH}_3$

【0012】得られた粉末試料のX線回折パターンは、 LiCoPO_4 や LiFePO_4 同様、まさしく斜方晶系オリビン構造であると同定された。この試料をbとする。

【0013】実施例3

正極活物質には、炭酸リチウムと四三酸化コバルト、シュウ酸鉄二水和物及びリン酸二アンモニウムを次式の反応式(化3)にのっとり、秤量混合の上、窒素気流中、780℃で15時間焼成して得た $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ を用いた。

【0014】

【化3】反応式： $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 6\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 + 9\text{CO}_2 + 13\text{H}_2\text{O} + 12\text{NH}_3 + 2\text{H}_2$

【0015】得られた粉末試料のX線回折パターンは、 LiCoPO_4 や LiFePO_4 同様、まさしく斜方晶系オリビン構造であると同定された。この試料をcとする。

【0016】実施例4

正極活物質には、炭酸リチウムと四三酸化コバルト、シュウ酸鉄二水和物及びリン酸二アンモニウムを次式の反応式(化4)にのっとり、秤量混合の上、窒素気流中、780℃で15時間焼成して得た $\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いた。

【0017】

【化4】反応式： $6\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 + 9\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 12(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 12\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4 + 24\text{CO}_2 + 28\text{H}_2\text{O} + 8\text{O}_2 + 24\text{NH}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$

【0018】得られた粉末試料のX線回折図形を図3に示す。そのX線回折パターンは、 LiCoPO_4 や LiFePO_4 〔JCPDS#40-1499、トリフィライト(Triphylite)〕同様、まさしく斜方晶系オリビン構造であると同定された。なお、図3の縦軸と横軸は図2と同義である。この試料をdとする。正極活物質は、以上のようにして作成した $\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$ を用いる以外は、実施例1と同様にしてコイン型リチウ

ム電池を作製した。

【0019】このようにして作製した双方の試料a(実施例1)、b(実施例2)、c(実施例3)、d(実施例4)を正極活物質とする電池の、0.25mA/cm²の電流密度にて、5.3V終止の初期充電後の1V終止放電容量を各々表1に示す。

【0020】

【表1】

1

組 成 式	4 V終止 容量	3 V終止 容量	2 V終止 容量	1 V終止 容量
LiCoPO ₄	4 mAh	4.5 mAh	5.1 mAh	15.4 mAh
LiCo _{0.75} Fe _{0.25} PO ₄	3 mAh	4.6 mAh	5.8 mAh	15.3 mAh
LiCo _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄	2 mAh	4.7 mAh	6.4 mAh	15.1 mAh
LiCo _{0.25} Fe _{0.75} PO ₄	1 mAh	4.8 mAh	6.6 mAh	14.9 mAh

【0021】一例として試料aの0.25mA/cm²の電流密度での、5.3V終止の初期充電とその後の放電曲線を図4に示す。すなわち、図4は、本発明の一実施例であるLiCoPO₄の5.3V初期充電とその後の初回放電曲線を示す特性図である。図4において縦軸は電池電圧(V)、横軸は放電時間(hr)を意味する。更に本発明のサイクル可逆性を示す一例として試料a0.25mA/cm²の電流密度での5.3V~4.0V間電圧規制充放電サイクル試験中の充放電曲線を図5に示す。すなわち図5は本発明の一実施例であるLiCoPO₄の5.3V~4.0V間電圧規制試験時の充放電曲線を示す特性図である。図5において縦軸は電池電圧(V)、横軸は充放電時間(hr)を意味する。表1、及び図4より明らかなように、本発明のオリビン型リン酸化合物正極は、コバルト含有比率が高いもの程、放電電圧が高くなり、その放電電圧平坦部の電圧は4.5Vを越え、一方鉄含有比率が高くなると4V領域は減少するものの代りに3Vの放電電圧平坦部が出現し、その含有比率を変えることで、放電電圧を自由に設計できる。また、図5より明らかなようにその高電圧部は良好なサイクル性を有していることがわかる。

※【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、放電電圧可変の実用性の高い非水電解質二次電池を構成することができ、様々な分野に利用できるという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるコイン型電池の構成例を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施例であるLiCoPO₄のX線回折図形を示す図である。

【図3】本発明の一実施例であるLiCo_{0.25}Fe_{0.75}PO₄のX線回折図形を示す図である。

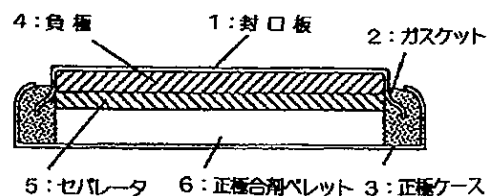
【図4】本発明の一実施例であるLiCoPO₄の5.3V初期充電とその後の初回放電曲線を示す特性図である。

【図5】本発明の一実施例であるLiCoPO₄の5.3V~4.0V間電圧規制試験時の充放電曲線を示す特性図である。

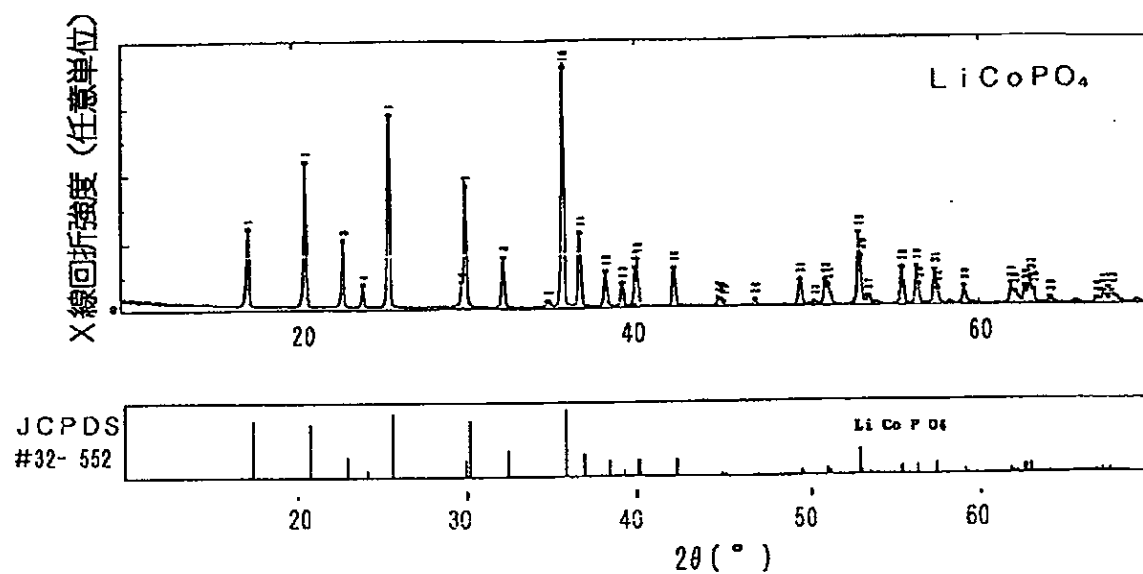
【符号の説明】

1：封口板、2：ガスケット、3：正極ケース、4：負極、5：セパレータ、6：正極合剤ペレット

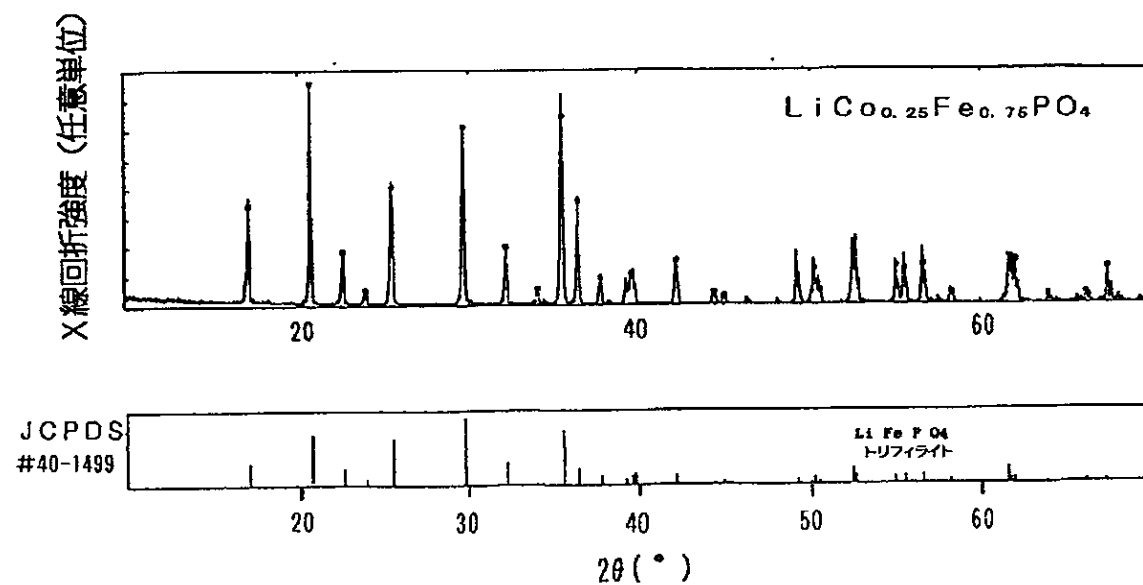
【図1】



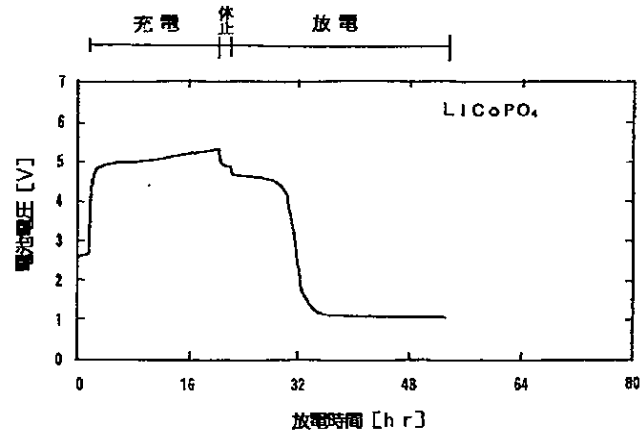
【図2】



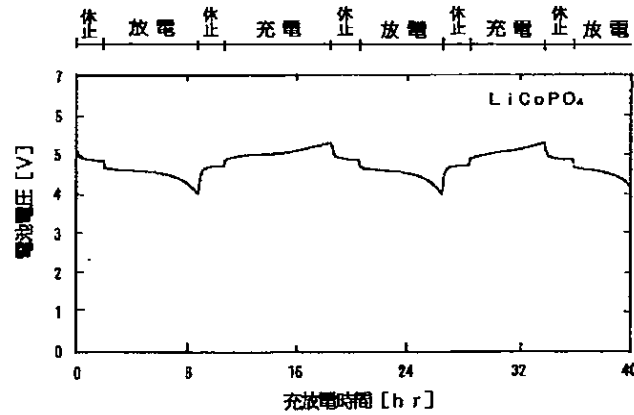
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 大塚 秀昭
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 桜井 庸司
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 山本 準一
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内